

D2



A 61 L 2 7 1

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 43 44 258 C 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 23 C 14/06**  
C 23 C 14/30  
C 23 C 14/32  
C 04 B 35/58  
A 61 F 2/00

N2

②① Aktenzeichen: P 43 44 258.7-45  
②② Anmeldetag: 23. 12. 93  
②③ Offenlegungstag: —  
②⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 31. 8. 95

DE 43 44 258 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Lazarov, Miladin P., 80799 München, DE; Mayer,  
Isabella Veronika, 86343 Königsbrunn, DE

⑦④ Vertreter:

Bardehle, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.; Pagenberg, J.,  
Dr.jur., Rechtsanw.; Dost, W., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Altenburg, U., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte;  
Frohwitter, B., Dipl.-Ing., Rechtsanw.; Geißler, B.,  
Dipl.-Phys.Dr.jur., Pat.- u. Rechtsanw.; Dosterschill,  
P., Dipl.-Ing.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.pol., Pat.-Anw.,  
81679 München

⑦② Erfinder:

Lazarov, Miladin P., 80799 München, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 35 22 427  
GB 21 86 294  
US 48 61 669  
EP 5 64 709

JP 57-002 875 A, Pat.Abstr. JP C-99, 22.04.82, Vol. 6,  
No. 63;  
JP 63-125 658 A, Pat.Abstr. JP C-534, 06.10.88, Vol. 12,  
No. 373;  
JP 63-247 350 A, Pat.Abstr. JP C-566, 08.02.89, Vol. 13,  
No. 56;

⑤④ Material aus chemischen Verbindungen mit einem Metall der Gruppe IV A des Periodensystems, Stickstoff und Sauerstoff, dessen Verwendung und Verfahren zur Herstellung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Material, enthaltend chemische Verbindungen zwischen einem Metall der Gruppe IV A des Periodensystems, Stickstoff und Sauerstoff. Bei diesem Material lassen sich die optischen und elektrischen Eigenschaften durch kleine Leerräume in einem weiten Bereich einstellen, ohne die chemische Zusammensetzung ändern zu müssen. Das Material eignet sich besonders als selektiver Strahlungswandler in der Solarenergie und Kraftwerksindustrie. Neben anderen Herstellungsverfahren kann es mittels reaktivem Aufdampfen als dünne Schicht auf Substraten abgeschieden werden.

DE 43 44 258 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Material nach Patentanspruch 1 s wie die Verwendung des Materials nach einem der Patentansprüche 17, 21 oder 23 und ein Verfahren zur Herstellung des Materials nach Patentanspruch 24.

Verbindungen von Titan mit Stickstoff und Sauerstoff decken eine breite Palette der bekannten Stoffeigenschaften ab und finden daher einen weiten industriellen Einsatz. Titandioxid, zum Beispiel, ist ein Hauptbestandteil der weißen Wandfarben, wird aber auch in Solarzellen eingesetzt. Die Verbindung  $TiN$  ist als elektrisch leitende Keramik bekannt und zeichnet sich durch hohe Widerstandsfähigkeit und Härte aus. Werkzeuge werden damit gehärtet und in der Halbleiterindustrie findet diese Verbindung ihren Einsatz als Diffusionsbarriere zwischen Silizium und Aluminium. Mischungen aus  $TiN$  und Titanoxidphasen sind wenig untersucht. Für den praktischen Einsatz wären Materialien, die beide Eigenschaften, dielektrisch und metallisch, in sich vereinigen sehr reizvoll.

Die Autoren der Offenlegungsschrift DE 35 22 427 A1 offenbaren ein Material aus Titan und Stickstoff, dessen elektrische Eigenschaften durch Beimischung von Sauerstoff verschiedenen Anwendungen angepaßt werden. Dies führt dazu daß die chemische Zusammensetzung verändert wird und andere physikalische und chemische Eigenschaften wie zum Beispiel Haftfestigkeit Korrosionsbeständigkeit, Temperaturbeständigkeit oder Härte nachteilig beeinflußt werden. Besonders nachteilig, dabei ist, daß dieses Material zu Oxidation neigt, wenn es Sauerstoff ausgesetzt wird. Da aber gerade der Anteil an Sauerstoff die gewünschten Eigenschaften determiniert, werden sich diese mit der Zeit ändern, was einem praktischen Einsatz entgegensteht.

In der US-Patentschrift von Blickensderfer et al. US 4,098,956 wird ein selektiver Absorber offenbart, der mit  $TiN_xO_y$  beschichtet ist. Die Autoren berichten von Anteilen an Sauerstoff und Kohlenstoff in der Beschichtung. Leerräume als entscheidendes Merkmal werden nicht erwähnt und sind den Autoren als für die Anwendung wesentliche Eigenschaften nicht bekannt. Der Gegenstand der US 4,098,956 hat den Nachteil, daß die optischen Materialeigenschaften nur über Variation der chemischen Zusammensetzung verschiedenen Anforderungen angepaßt werden können. Diese notwendigen Änderungen der chemischen Zusammensetzung bewirken, daß andere notwendige Eigenschaften, wie z. B. Haftfestigkeit, verloren gehen. Von diesen Nachteilen berichten die Autoren in einer anderen Veröffentlichung: L. Blickensderfer, D.K. Deardorff, R.L. Lincoln, "Spectral reflectance of  $TiN_x$  and  $ZrN_x$  films as selective solar absorbers", Solar Energy Band 19, Seiten 429—432, 1977, wo Probleme mit der Degradation bei solchen Materialien beschrieben werden.

Neben vielen Untersuchungen über  $TiN$  (siehe z. B. DE-OS 32 10 420 oder DE-OS 33 00 694) und Titandioxid (siehe z. B. DE-OS 31 16 677), wurde Titanoxynitrid ( $TiN_xO_y$ ) von Vogelzang et al. (E. Vogelzang, J. Sjollem, H.J. Boer, J. Th.M. DeHosson, "Optical absorption in  $TiN_xO_y$ -compounds", J. Appl. Phys. 61 (9), S. 4606—4611, 1987) untersucht. In der zitierten Arbeit wird neben anderen Meßgrößen die komplexwertige Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(\lambda)$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  im Bereich von 0,4 bis 30  $\mu m$  veröffentlicht. Berechnet man mit diesen veröffentlichten Werten und der Fresneltheorie den Reflexions- und Transmissionsgrad, so stimmen die Rechnungen nicht mit den Ergebnissen überein, welche die Autoren in der gleichen Arbeit selbst veröffentlichten. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Bestimmung von  $\epsilon(\lambda)$  ein Fehler unterlaufen ist. Damit ist auch die in dieser Arbeit aufgeführte Erklärung des optischen und dielektrischen Verhaltens hinfällig und damit eine praktische Umsetzung nicht möglich.

In der Offenlegungsschrift DE 36 40 086 A1 werden Verbindungen von Titan, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff offenbart. Als Merkmal wird gefordert, daß der Sauerstoffanteil höher ist als der Stickstoff- oder Kohlenstoffanteil. Auch hier jedoch wird nicht auf einen Leerraumanteil eingegangen.

In der Offenlegungsschrift DE 36 37 810 A1 wird die Herstellung eines Materials, offenbart, welches Titan, Stickstoff und Kohlenstoff enthält. Es ist bekannt, daß durch die angewendete Ionenplattierung dichte Schichten entstehen. Es ist daher davon auszugehen, daß Leerräume in diesen Schichten fehlen.

Materialien mit Leerräumen (engl. Voids) werden in der Literatur öfters beschrieben, z. B. für dünne Schichten aus  $TiN$  (siehe z. B. P.J. Martin, R.P. Netterfield und W.G. Sauty, "Optical Properties of  $TiN_x$  Produced by Reactive Evaporation and Reactive Ion — Beam Sputtering", Vacuum Band 32 (1982), Seiten 359—362 oder DE 42 07 368 A1), besonders Schellinger et al. über  $TiN_xO_y$  (H. Schellinger, M. Lazarov, H. Klank, R. Sizmann, "Thermal and Chemical Metallic-Dielectric Transitions of  $TiN_xO_y$ -Cu Absorber Tandems", Proc. SPIE 2017 "Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XII", 1993, Seiten 345—356). Alle bisherigen Autoren berichten über die bloße Existenz von Leerräumen. Die Quantifizierung der Leerräume wurde bisher nicht vollzogen.

In der Patentschrift DT 22 16 432 C3 wird über Titandioxid mit offener Porosität berichtet. Die dort beschriebenen Leerräume (Poren) haben sehr große Volumina.

Optische und elektrische Eigenschaften von Materialien können in dielektrische und metallische eingeteilt werden, wonach sich der Einsatz der Materialien entscheidet. Bei vielen Anwendungen sind jedoch Mischungen aus beiden Eigenschaften gefragt. Bei einem Absorber-Reflektor-Tandem (siehe z. B. DE 26 39 388 C2 oder DE 27 34 544 C2) kann weder ein reines Metall noch ein Dielektrikum eine für Sonnenstrahlen selektive Absorption liefern. Halbleiter mit und ohne Dotierung leisten teilweise solche Anforderungen und finden ihren Einsatz bei vielerlei Anwendungen. Denkt man an einen selektiven Absorber, ist die feste Bandlücke und die relativ flache Absorptionskante, typisch für einen Halbleiter, hinderlich für hochselektive Eigenschaften.

DE-OS-35 22 427 betrifft die Herstellung von elektrisch leitfähigen Temperatur- und Dehnungsmeß-Sonden, wobei Titanoxynitrid-Schichten durch reaktive Ionenaufdampfung oder Gleichspannungs- oder Hochfrequenz-magnetron-Aufstäubung aufgebracht werden.

GB-A-2,186,294 betrifft die Aufbringung eines harten, schwarzfarbigen Dekors aus  $TiOCN$ ,  $ZrOCN$  und/oder  $HfOCN$  durch Sputtern auf Uhrenarmbänder oder Brillengestelle.

EP-A-0 564 709 betrifft ein Glassubstrat, auf das ein Schichtsystem aus einer Schicht hochbrechenden Materi-

als und einer Schicht niedrigbrechenden Materials aufgebracht ist. Die Schicht hochbrechenden Materials wird aus einem Oxinitrid des Hafniums, Zirkons, Tantal oder Titans gebildet. Die Aufbringung des Schichtsystems auf das Substrat erfolgt durch Sputtern, wodurch dichte Schichten ohne Leerräume entstehen.

US-4.861.669 betrifft die Herstellung von IR-Reflexions-Schichtstapeln auf Glasträger durch Aufputtern von hartem, transparentem TiON.

JP-A-57-2875 betrifft die Herstellung farbiger, abrieb- und korrosionsfester Schichten aus  $TiN_xO_y$  und  $TiO_xC_xN_y$  als Dekor auf z. B. Armbanduhren.

JP-A-63-125 658 betrifft die Dekorbeschichtung von Uhrenteilen mit  $0,14 \mu m$  Ti-O-N-Verbindungen. Auch die JP-A-63-247 350 beschreibt die Herstellung von Dekorschichten aus Titanoxycarbonnitrid.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Material zur Verfügung zu stellen, das sich für einen breiten Anwendungsbereich in der Solarenergie und der Kraftwerksindustrie, aber auch als Dekorschicht für verschiedene Zwecke eignet. Das Material soll dabei Eigenschaften haben, die weder rein metallischer noch dielektrischer Natur sind. Weiter besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem das Material hergestellt werden kann.

Die Aufgabe wird in der vorliegenden Erfindung durch die Gegenstände der Ansprüche 1, 17, 21, 23 und 24 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Das Material gemäß Anspruch 1 enthält chemische Verbindungen zwischen einem oder mehreren Metallen der Gruppe IV A des Periodensystems, Stickstoff und Sauerstoff, wobei 2 bis 45%, vorzugsweise 5 bis 40 %, ganz bevorzugt 10 bis 28% des Volumens durch Leerräume (Voids), deren Größe im Bereich von  $(0,5 \text{ nm})^3$  bis  $(100 \text{ nm})^3$  liegt, gebildet wird. Das restliche Volumen des Materials (98—55%, vorzugsweise 95 — 60%) weist eine Zusammensetzung des Metalls der Gruppe IV A des Periodensystems zu Stickstoff zu Sauerstoff wie  $1\{0,1 \text{ bis } 1,7\}\{0,1 \text{ bis } 1,7\}$ , vorzugsweise  $1\{0,25 \text{ bis } 1,5\}\{0,25 \text{ bis } 1,5\}$  auf. Das Material hat die Formel  $MN_xO_y$ , wobei "M" Metall der Gruppe IV A des Periodensystems bedeutet und x bzw. y die Werte 0, 1 bis 1,7 haben. Die obigen Verhältnisse beziehen sich auf die Teilchenanzahl bzw. Molverhältnisse. Bei den Größen der Leerräume ist es bevorzugt, daß diese in unterem Bereich, d. h. vorzugsweise nicht größer als  $(15 \text{ nm})^3$ , auftreten. Das "restliche Volumen" des Materials umfaßt vorzugsweise eine oder mehrere der chemischen Verbindungen ausgewählt aus  $MN_x$  ( $x = 0,7 \text{ bis } 1,2$ ),  $MO_x$  ( $x = 0,7 \text{ bis } 1,2$ ), Magnelli-Phasen des M-O-Systems ( $M_nO_{2n-1}$ ),  $MO_2$ ,  $M_2N$  (mit M = Metall der Gruppe IV A des Periodensystems) sowie ca. 0—30%, vorzugsweise 0,5—5% an Kohlenstoffverbindungen eines Metalls der Gruppe IV A des Periodensystems. Durch diese vorzugsweise zusätzlich enthaltenen Verbindungen wird das Spektrum an wichtigen Einsatzmöglichkeiten erweitert. Geringe Mengen an Titancarbidverbindungen sind bei vielen Eigenschaften nicht störend, erlauben aber eine billigere Herstellung. Die Möglichkeit, daß im erfindungsgemäßen Material die vorliegenden chemischen Phasen vorzugsweise in kristalliner oder in amorpher Form vorliegen können, erlaubt verschiedene Anwendungsbereiche abzudecken, z. B. in kristalliner Form als Diffusionsbarriere in der Halbleiterindustrie oder in amorpher Form als dekorative Schicht. Das Metall der Gruppe IV A des Periodensystems ist Titan, Zirkonium oder Hafnium oder eine Mischung von zwei oder den dreien Metallen, vorzugsweise Titan.

Das erfindungsgemäße Material kann weiter dadurch beschrieben werden, daß wenn  $\bar{p}$  der Mittelwert der Massendichte der einzelnen chemischen Verbindungen, aus denen das Material zusammengesetzt ist und  $p_m$  die Massendichte des Materials inklusiv Leerräumen ist, die Größe

$$\frac{\bar{p} - p_m}{\bar{p}}$$

im Bereich von 0,02 bis 0,5 liegt.

Weiter ist es bevorzugt, daß das erfindungsgemäße Material Leerräume mit einer fraktalen Größenverteilung aufweist. Durch die vorliegende Spezifizierung der Art der Leerräume wird das erfindungsgemäße Material deutlich von Materialien abgegrenzt, deren reduzierte Massendichte auf veränderte Gitterkonstanten und starke Fehlstellendichte zurückzuführen ist. Der definierte Leerraumanteil und die Leerraumverteilung erlauben das erfindungsgemäße Material als Standard bei Neutronenstreuuntersuchungen einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Material weist weiter vorzugsweise auf, daß der Realteil der Brechzahl für die Röntgenwellenlänge von 0,0709 nm im Bereich von 0,9999984 bis 0,9999973 liegt. Die Massendichte des erfindungsgemäßen Materials liegt bevorzugt im Bereich von 3,7 bis 4,5 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise von 3,8 bis 4,2 g/cm<sup>3</sup>. Durch diese Eigenschaften eignet sich das erfindungsgemäße Material auch zum Einsatz als Standard bei Dichtebestimmungen von dünnen Filmen.

Eine weitere Eigenschaft des erfindungsgemäßen Materials ist, daß die komplexwertige Brechzahl für Wellenlängen im Bereich von 0,5 bis 4,5  $\mu m$  weder auf ein typisches metallisches Verhalten hinweist, noch auf ein typisches dielektrisches Verhalten. Dadurch eignet sich das Material hervorragend als Strahlungsenergieumwandler. Die Verwendung bei der Umwandlung von Strahlungsenergie in Wärme erfordert optische Eigenschaften im Infraroten, die weder metallisch noch dielektrischer Natur sind. Metallische Eigenschaften — lassen sich durch eine Drudetheorie beschreiben, während dielektrische Materialien sich durch einen Imaginärteil der Brechzahl auszeichnen. Bei der erfindungsgemäßen Material zeigen elektronenverlustspektroskopische (EELS) Messungen einen Peak auf, der als eine Plasmawellenlänge  $\lambda_p$  im Sinne der Drudetheorie gedeutet werden kann, wobei  $\lambda_p$  im Bereich von 1,1 bis 0,1  $\mu m$  liegt. Diese Plasmawellenlänge korreliert aber nicht mit typisch metallischem Verhalten (beschreibbar durch die Drudetheorie) der optischen Konstanten.

Vorzugsweise liegt das erfindungsgemäße Material als Pulver oder Glas vor. Dies ermöglicht eine Anwendung des Materials im Bereich der volumetrischen Absorber.

Werden Mischungen von Titan-, Zirkonium- oder Hafnium-Verbindungen eingesetzt, erweitert dies den Anwendungsbereich des Materials auf Felder, die hohe Temperaturstabilität erfordern. Verbindungen aus Zirkonium oder Hafnium weisen eine höhere thermischen Stabilität auf als Titanverbindungen, ferner sind erstere resistent gegen Diffusionsprozesse.

Das erfindungsgemäße Material kann vorzugsweise als dünne Schicht vorliegen, deren Schichtdicke im Bereich von 3 nm bis 3  $\mu$ m vorzugsweise 10 nm bis 2  $\mu$ m und ganz bevorzugt von 30 bis 71 nm liegt.

Dabei weist die dünne Schicht vorzugsweise eine kollumnaire Mikrostruktur auf. Dies ermöglicht Anwendungen, bei welchen die Schicht porös und rauh sein soll. Die dünne Schicht aus dem erfindungsgemäßen Material hat einen spezifischen Widerstand im Bereich von 30 bis 30000  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , vorzugsweise 100 bis 6000  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , ganz bevorzugt 2000 bis 3000  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ . Diese Eigenschaft legt Anwendungen in der Halbleiterindustrie nahe, bei denen jeweils ein anderer spezifischer Widerstand verlangt wird, der Herstellungsprozeß jedoch aus Kostengründen nur leicht verändert werden soll, um diese Eigenschaften zu erfüllen. Der spezifische Widerstand kann durch die Wahl des Leerraumanteils problemlos eingestellt werden. Ausgehend vom spezifischen Widerstand des Materials ohne Leerraum erhöht sich dieser beim Hinzufügen von Leerräumen. Zum Beispiel bei  $\text{Ti}_{0,98}\text{O}_{0,2}$  kann der spezifische Widerstand bei 70  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  liegen, wenn der Leerraumanteil bei 3% liegt und wächst bis auf Werte von 650  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , wenn der Leerraumanteil bei 40% liegt.

Sind noch zusätzliche Verbindungen, wie sie in den Patentansprüchen 2 und 4 aufgelistet sind, in dem Material vorhanden, ist es nicht notwendig, daß diese in gleichem Verhältnis in jeder Tiefe der dünnen Schicht auftreten. Dadurch wird die Anwendung als Gradientenschicht zugelassen, z. B. bei selektiven Schichten ist es erwünscht, die optischen Eigenschaften mit der Schichtdicke zu verändern. Dies ließe sich hier bequem durch Variation der chemischen Verbindungen oder durch Veränderung des Anteils an Leerräumen bewerkstelligen. Vorzugsweise verändern sich der Anteil an Leerräumen mit der Tiefe der dünnen Schicht. Es ist bevorzugt, daß die obersten 0 bis 50% der dünnen Schicht, gemessen an der Gesamtschichtdicke, aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{HfO}_2$  bestehen.

Dadurch bietet sich das Material für Anwendungen an, bei denen die obersten Lagen elektrische Eigenschaften besitzen sollen, z. B. bei Isolatoren.

Das erfindungsgemäße Material kann vorzugsweise als dünne Schicht auf einem metallischen Substrat aus Molybdän, Silber, Gold, Kupfer, Aluminium, Wolfram, Nickel, Chrom, Zirkonium, Titan, Hafnium, Tantal, Niob, Vanadium, Eisen und deren Legierungen aufgebracht sein. Das metallische Substrat seinerseits kann durch einen Beschichtungsprozeß auf einen beliebigen anderen festen Träger aufgebracht sein. Das metallische Substrat ist vorzugsweise eines, das durch einen Walz- oder Gußprozeß hergestellt wurde und Verunreinigungen enthält. Das als dünne Schicht ausgebildete erfindungsgemäße Material ist vorzugsweise auf eine raue Substratoberfläche aufgebracht, deren Rauigkeit durch eine statistische Verteilung der Abweichungen von einem mittleren Niveau gekennzeichnet ist und die Standardabweichung dieser Verteilung liegt im Bereich von 0–1.500 nm, vorzugsweise 40–120 nm. Die Rauigkeit ermöglicht eine bessere Absorption bei kurzen Wellenlängen und läßt dadurch eine Anwendung als Absorber-Reflektor-Tandem zu.

Das als dünne Schicht ausgebildete erfindungsgemäße Material kann weiter mit mindestens einer weiteren dünnen Schicht, bestehend aus einem oder mehreren Oxiden, vorzugsweise  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , beschichtet sein. Mit dieser Oxidschicht, die vorzugsweise dünner als 60 nm ist, kann das Material passiviert werden, wodurch seine Lebensdauer erhöht wird. Ein Schichtsystem aus dem erfindungsgemäßen Material, mit vorzugsweise 1–45 Oxidschichten kann als Antirefleksionsfilter eingesetzt werden. Dabei werden die Oxide und Schichtdicken des Systems mittels eines Algorithmus so gewählt, daß die Reflexion für einen Wellenlängenbereich besonders hoch wird. Entsprechende Algorithmen können der einschlägigen Literatur entnommen werden (z. B. T. Eisenhammer, M. Lazarov; N. Leutbächer, U. Schöffel und R. Sizmann, "Optimization of interference filters with genetic algorithms, applied to silver-based heat mirrors", Applied Optics, Band 32, 1993). Ein solches Schichtsystem, das auf das erfindungsgemäße Material aufgebracht ist, kann auch reflektionsvermindernd wirken, sowie eine bessere Absorption für bestimmte Wellenlängen ermöglichen. Es ist bevorzugt, daß die Summe der Produkte aus Schichtdicke jeder Antirefleksionsschicht multipliziert mit der Brechzahl (gemessen im sichtbaren Wellenlängenbereich) des verwendeten Oxids im Bereich von 20–180 nm, vorzugsweise von 80–110 nm liegt.

Wie schon erwähnt, kann durch das Einbringen der Leerräume eine Balance zwischen verschiedenen konkurrierenden Eigenschaften, z. B. die elektrischen und metallischen eingestellt werden. Neben den optischen Eigenschaften können auch die elektrischen Eigenschaften entsprechend verändert werden. Ein spezifischer Widerstand von vorzugsweise 3.500  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  kommt durch einen Anteil von 20–25% (Vol.-%) an Leerräumen im Material zustande. Höhere Werte des spezifischen Widerstandes können durch höhere Leerraumanteile erreicht werden. Erst die Kontrolle der Leerräume erlaubt die kontrollierte Variation von spezifischem Widerstand und erklärt den Einfluß der Plasmafrequenzen auf die optischen Eigenschaften. Erst dies ermöglicht ein kontrolliertes Designen der Eigenschaften aus diesem Material, die dann wichtig für bestimmte Anwendungen, z. B. als selektiver Absorber, werden.

Die erfindungsgemäßen Materialien mit einstellbaren Eigenschaften, die zudem temperaturbeständig und widerstandsfähig ist, finden in verschiedenen Industriezweigen Verwendung:

— In der Solarenergie: Wird das erfindungsgemäße Material mit einem Leerraum-Anteil von vorzugsweise 22–26 Vol.-% auf vorzugsweise Kupfer, Molybdän oder Aluminium durch ein Beschichtungsverfahren vorzugsweise 40–70 nm dick aufgetragen, so entsteht ein selektiver Absorber. Dieser kann die solare Einstrahlung in Wärme mit Temperaturen bei 400°C umwandeln, ohne daß es notwendig wird, die Strahlung zu konzentrieren. Zudem werden die Materialeigenschaften durch Steuerung der chemischen Zusammensetzung und des Leerraumanteils für optimale Ausbeute der solaren Strahlung in Abhängigkeit von gewünschter Temperatur der Wärmeenergie, der Meteorologie und der Konzentration angepaßt. Für die

Verwendung in der Solarenergie wird das Material vorzugsweise als dünne Schicht auf eine metallische Unterlage (Metallsubstrat) beliebiger Geometrie aufgebracht und die Schichtdicke wird vorzugsweise im Bereich von 40–80 nm gewählt, so daß die Kombination aus dünner Schicht und der metallischen Unterlage bestimmte Wellenlängen als selektiver Absorber absorbiert und die eingestrahlte Strahlung der Sonne in Wärmeenergie umwandelt. Dabei ist die Absorption von Wellenlängen des Bereichs 0,3 bis 1,5  $\mu\text{m}$  bevorzugt. Für die Anwendung in der Solarenergie hat das erfindungsgemäße Material einen Leerraumanteil am Volumen von vorzugsweise 20–30%, eine Schichtdicke von 40–70 nm und als metallische Unterlage wird vorzugsweise Kupfer oder Aluminium verwendet. Zusätzlich kann dabei noch eine Antireflectionsschicht aus 70–120 nm, vorzugsweise 85 bis 100 nm, dickem  $\text{SiO}_2$  verwendet werden. Bei der Anwendung in der Solarenergie wird die Strahlungsenergie in dem Material absorbiert und dabei das Material erwärmt und durch eine Ankopplung an einen Wärmeträger wird Wärmeenergie abgeführt. Dabei kann der Wärmeträger vorzugsweise eine oder mehrere Phasen des Wassers sein. Der Absorber kann in einen beliebigen Sonnenkollektor eingebaut werden.

— In der Halbleiterindustrie: Es ist bekannt, daß Silber und Gold durch dünne Schichten aus TiN diffundieren. Diese Diffusionsraten sind klein und schlecht kontrollierbar. Durch das erfindungsgemäße Material kann die Diffusionsrate beträchtlich erhöht werden und gleichzeitig die elektrischen Eigenschaften der Schicht in einem weiten Rahmen eingestellt werden, insbesondere kann der spezifische Widerstand groß (vorzugsweise  $1000\text{--}30000 \mu\Omega \times \text{cm}$ ) gewählt werden. Damit können Leiterbahnen aus Silber oder Gold durch Tempern hergestellt werden.

— Als Beschichtung für den Flügel einer Lichtmühle: Wird ein dünnes wärmeisolierendes Plättchen, vorzugsweise Glimmer oder ein Aerogel mit ca. 200 bis 1000 nm Kupfer, Silber oder Aluminium, und danach mit vorzugsweise 40 bis 150 nm des erfindungsgemäßen Materials beschichtet, so daß ein selektiver Strahlungswandler entsteht, dann eignet sich dieses Plättchen hervorragend als Flügel in einer Lichtmühle.

— Als dekorative Schicht: Das erfindungsgemäße Material eignet sich vorzugsweise als dekorative Schicht, wenn das Material zwischen 15 und 100 nm dick auf einem Substrat, vorzugsweise 30–50 nm aufgebracht wird und durch Interferenzeffekte dieser Kombination ein visueller Farbeindruck vermittelt wird. Dabei kann das Material und das Substrat mit einer dünnen (ca. 60–120 nm), vorzugsweise teilweise transparenten Schicht bedeckt werden.

— Bei der Kraftwerkstechnik: Das erfindungsgemäße Material eignet sich weiter als selektiver Strahlungsemitter zur Umwandlung von Wärmeenergie in Strom, wobei das Material erwärmt wird und als selektiver Strahlungsemitter Wärmestrahlung freisetzt, die durch eine Fotozelle in Strom umgewandelt wird. Eine 50–500 nm dicke, vorzugsweise ca. 100–200 nm dicke, Schicht aus dem erfindungsgemäßen Material auf einem Substrat (vorzugsweise Molybdän), wobei das Material einen Leerraumanteil von 7–20 Vol-% hat, ist in der Kraftwerksindustrie als selektiver Emitter bevorzugt. Da das erfindungsgemäße Material temperaturstabil ist, kann der Emitter auf Temperaturen über 900°C erhitzt werden.

— In der Medizin: Der Wechsel zwischen dielektrischen und metallischen Eigenschaften findet auf einer Skala im nm-Bereich finden. Es ist bekannt, daß Metalle, wie z. B. Silber, antimikrobiell wirken, gleichzeitig jedoch haften Bakterien auf Metallen leicht und bilden, weil sie dort sterben, einen Film. Auf diesem wiederum können sich neue Keime ansetzen, welche nicht abgetötet werden, da sie keine Berührung mit dem Metall haben. Dielektrischen Materialien haben keimabstoßende Eigenschaften. Da das erfindungsgemäße Material sowohl antimikrobielle (metallische) als auch keimabstoßende (dielektrische) Eigenschaften besitzt, werden Bakterien abgetötet, bleiben aber nicht haften. Die antimikrobielle Wirkung bleibt erhalten.

Dieses weite Feld an Applikationen ist durch die Steuerung der physikalischen Eigenschaften mittels der Leerräume gegeben. Diese Steuerung läßt sich einfach mittels der Effektive-Medien-Theorie nach Bruggeman vorhersagen, wobei das Material als Mischung aus Leerräumen und den beteiligten Phasen angesehen wird. Wesentlicher Vorteil der Erfindung ist daß die gewünschten optischen und elektrischen Eigenschaften nicht allein durch die chemische Zusammensetzung moduliert werden, sondern zusätzlich durch die Leerräume. Dadurch können wichtige Eigenschaften, wie Haftfestigkeit, Temperaturstabilität, Korrosionsstabilität etc. erhalten bleiben, die wesentlich durch die Chemie bestimmt werden.

Weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung sind, daß

- die Metalle der Gruppe IV A des Periodensystems Stickstoff und Sauerstoff sowie die daraus hergestellten Verbindungen ungiftig sind, und
- die Verbindungen von Titan, Zirkonium oder Hafnium mit Stickstoff und Sauerstoff temperaturstabil, widerstandsfähig (hart) und im Vergleich zu Metallen wie Eisen oder Kupfer leicht sind.

Weiter wird die Aufgabe der vorliegenden Erfindung durch ein Verfahren zur reaktiven Vakuumabscheidung (oder aktivierten reaktiven Vakuumabscheidung) gemäß Anspruch 24 gelöst. Erfindungsgemäß entsteht während des Abscheidens des Metalls der Gruppe IV A des Periodensystems auf einem Substrat durch Aufrechterhalten einer Gasatmosphäre, die mindestens eine der Gassorten  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  oder und Edelgas enthält, eine Oxid-, Nitrid- oder Carbid-Verbindung. Dabei wird die Kondensation der Metallteilchen auf einem beheizbaren Substrat über den Gesamtgasdruck  $p_{\text{tot}}$ , die Aufdampfgeschwindigkeit  $r$ , die Substrattemperatur  $T_{\text{sub}}$  und durch den Abstand  $l$  zwischen Metallquelle und Substrat so gesteuert, daß der Volumenanteil an Leerräumen 2 bis 45 Volumen-% beträgt, deren Größe im Bereich von  $(0,5 \text{ nm})^3$  bis  $(100 \text{ nm})^3$  liegt. Die Herstellungsparameter werden wie folgt gewählt:

$$- T_{\text{sub}} = 20 \text{ bis } 400^\circ\text{C},$$

- $l = 0,01$  bis  $1,5\text{m}$
- das Partialdruckverhältnis der Gase  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ :  $(p_{\text{N}_2}/p_{\text{O}_2}) = 1$  bis  $2000$ ,
- $p_{\text{tot}} = 2 \times 10^{-5}$  hPa bis  $4 \times 10^{-2}$  hPa und
- $r = 0,01$  bis  $60$  Nanometer/s.

Bei dem Herstellungsverfahren ist es notwendig, die Herstellungsparameter so einzustellen, daß der Anteil an Leerräumen vorhersagbar ist. Dies kann nach folgendem Vorgehen geschehen: für Substrattemperaturen im Bereich von vorzugsweise  $100$  bis  $220^\circ\text{C}$  und einem Abstand der Verdampferquelle zu Substrat  $l$  im Bereich von vorzugsweise  $0,5$  bis  $1,2\text{m}$  gilt:

Ein Volumenanteil von  $34\%$  an Leerräumen wird erreicht, wenn

$$K = p_{\text{tot}} \cdot r/l = (1 \text{ bis } 3) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mBar nm}}{\text{sm}}$$

und der Gesamtgasdruck  $p_{\text{tot}}$  im Bereich von  $2 \times 10^{-3}$  hPa bis  $2 \times 10^{-2}$  hPa liegt.  
Ein Volumenanteil von  $20\%$  an Leerräumen wird erreicht, wenn im Bereich von

$$K = p_{\text{tot}} \cdot r/l = (0,2 \text{ bis } 0,5) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mBar nm}}{\text{sm}}$$

gewählt wird. Volumenanteile zwischen  $20$  und  $34\%$  können durch Wahl der Größe  $K$  nach folgender Gleichung eingestellt werden:

$$K = ((0,04 \text{ bis } 0,2) \cdot \text{gewünschterAnteil an Leerräumen} - 0,7) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mBar nm}}{\text{sm}}$$

Damit hat man die Möglichkeit sowohl mit der Rate  $r$ , mit dem Gesamtdruck  $p_{\text{tot}}$  und mit dem Abstand  $l$  den gewünschten Leerraumanteil in dem erfindungsgemäßen Material zu erzielen.

Analog kann man für Substrattemperaturen im Bereich von vorzugsweise  $250$  bis  $400^\circ\text{C}$  und  $l$  im Bereich von vorzugsweise  $0,5$  bis  $1,2\text{m}$  den Volumenanteil der Leerräume in der Schicht folgendermaßen steuern:  
Ein Volumenanteil von z. B.  $40\%$  an Leerräumen wird erreicht wenn

$$K = (6 \text{ bis } 8) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mBar nm}}{\text{sm}}$$

und  $p_{\text{tot}}$  im Bereich von  $2 \times 10^{-2}$  hPa bis  $4 \times 10^{-2}$  hPa liegt. Wenn  $K$  im Bereich von

$$K = (0,8 \text{ bis } 1,9) \cdot 10^{-4} \frac{\text{nBar nm}}{\text{sm}}$$

gewählt wird, ist der Volumenanteil der Leerräume  $20\%$ . Um Werte zwischen  $20$  und  $40\%$  Volumenanteile zu realisieren, muß  $K$  nach der Gleichung:

$$K = ((0,12 \text{ bis } 0,31) \cdot \text{gewünschterAnteil an Leerräumen} - 0,4) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mBar nm}}{\text{sm}}$$

gewählt werden. Dazwischen liegende Volumenanteile können durch jeweils lineare Interpolation ermittelt werden. Kleine Volumenanteile an Leerräumen ( $2-20\%$ ) werden bei kleinen Geschwindigkeiten  $0,01-0,1\text{ nm/s}$  und bei niedrigen Gasdrücken von  $10^{-4} - 2 \times 10^{-4}$  mBar erreicht. Sehr große Leerraumanteile ( $>40\%$ ) werden bei hohen Totalgasdrücken  $>4 \times 10^{-2}$  mBar erreicht. Bei diesen Gasdrücken kann das Material als lockerer Verbund vorliegen. Erfindungsgemäß wird die Schicht auf einem Substrat vorzugsweise aus Molybdän, Silber, Gold, Kupfer, Aluminium, Wolfram, Nickel, Chrom, Zirkonium, Titan, Hafnium, Tantal, Niob, Vanadium, Eisen oder dessen Legierungen aufgebracht. Um das Material als Block ohne Unterlage herzustellen, eignen sich folgende zwei Wege:

— Die (PVD)-Abscheidung erfolgt auf  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$  oder auf anderen Salzen in beliebiger Dicke. Danach wird das Salz in Wasser aufgelöst und das erfindungsgemäße Material bleibt übrig.

— Die Abscheidung erfolgt auf dünnen niederschmelzenden Metallen, wie Kupfer, Aluminium, Zinn, Zink oder Messing. Danach werden das Material und das Substrat (Unterlage) im Hochvakuum ( $10^{-10}$ ) erhitzt, und zwar auf Temperatur  $n$  um den Schmelzpunkt des Metalls, so daß die metallische Unterlage verdampft. Übrig bleibt das erfindungsgemäße Material.

Die Schichtdicke ist beliebig, vorzugsweise 30 bis 120 Nanometer. Vorzugsweise kann die Gasatmosphäre auch  $H_2O$  und flüchtige Verbindungen des Kohlenstoffs enthalten. Dadurch kann das Herstellungsverfahren billiger gestaltet werden. In manchen Fällen ist es denkbar, Sauerstoff ganz durch Wasser zu ersetzen oder Luft einzulassen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer Vakuumbeschichtungskammer ein Metall der Gruppe IV A des Periodensystems mittels Verdampfung auf einem Substrat abgeschieden, welches sich im Mittel 0,01 bis 1,5 m vom Verdampfungstiegel befindet. Über ein oder mehrere Gasdosierventile oder Gasflußmesser und Messung sowie Regelung der Partialdrücke mit einem Massenspektrometer wird eine Gasatmosphäre aufrechterhalten. Die Gasatmosphäre enthält mindestens eine der Gassorten  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  und Edelgase. Über ein Substratheizung wird über einen Regler, vorzugsweise einen PID-Regler, die Substrattemperatur im Bereich von 20–400°C eingeregelt. Die Aufdampfgeschwindigkeit wird über einen Schwingquarz gemessen und dessen Signal steuert über einen Regler, vorzugsweise einen PID-Regler; die Leistung des Verdampfers. Die gewünschte Aufdampfgeschwindigkeit wird eingestellt. Mit der Vorrichtung werden die oben angegebenen Beschichtungsparameter realisiert. Zusätzlich wird mit einem Totalgasdruckmesser der Gesamtgasdruck bestimmt. Zur Verdampfung wird ein Elektronenstrahlverdampfer und/oder ein Widerstandsverdampfer und/oder ein Induktivverdampfer eingesetzt. Durch den Einsatz eines Widerstands- oder Induktivverdampfers wird die erfindungsgemäße Vorrichtung billiger. Das Substrat wird vorzugsweise über eine Strahlungsheizung auf die notwendige Substrattemperatur von 20 bis 400°C erwärmt und geregelt. Geeignet ist auch eine induktive Heizung oder eine elektrische Widerstandsheizung.

Das Verdampfen des Metalls geschieht vorzugsweise in einer separat evakuierbaren Kammer und diese Kammer ist durch eine Blende mit einer Kammer verbunden, welche die Gasatmosphäre und das Substrat enthält, so daß das verdampfte Metall durch diese Blende zum Substrat gelangt. Durch diese Ausführungsform wird ein höherer Gesamtdruck ermöglicht, ohne die Lebensdauer Verdampfers zu beeinträchtigen.

Das Gemisch der Gasatmosphäre wird vorzugsweise über separate Gasdurchflußmesser oder durch ein Massenspektrometer gesteuert. Zum Messen der Größe  $p_{tot}$  eignet sich z. B. ein Reibungsmanometer oder ein Baratron. Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind auch Gradientenschichten zu erzeugen. Bei diesen Schichten ändert sich die Zusammensetzung mit der Schichtdicke. Diese kann durch die Zusammensetzung der zugeführten Gase gesteuert werden. Bei einer Zunahme von  $N_2$  kommt es zu Schichten, die mehr Stickstoff enthalten. Die Gaszusammensetzung kann über den Zufluß oder über die Messung der Partialdrücke geregelt werden. Setzt man ein Reibungsmanometer ein, können mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung reproduzierbare Schichteigenschaften hergestellt werden.

Ist das Substrat ein Band oder eine Folie, welche gemäß der  $\cos^n$ -Charakteristik (mit  $n = 1$  bis 7) des Verdampfers geformt ist, so daß es bzw. sie sich der Verdampfercharakteristik des Verdampfers anpaßt, wird eine gleichmäßige Beschichtung auf der gesamten Fläche sichergestellt.

Vorzugsweise ist die Beschichtungskammer durch eine separat evakuierbare Vakuumdurchführung mit einer oder mehreren anderen Beschichtungskammern verbunden und das Substrat wird, ohne das Vakuum zu brechen, von einer zur anderen Kammer geführt, wo es in jeder Kammer einem separaten Beschichtungsprozeß unterzogen wird und dadurch Mehrschichtsysteme hergestellt werden.

Die Erfindung wird nun anhand der Fig. 1 bis 9 beschrieben.

Fig. 1 zeigt den Imaginärteil der Brechzahl bei 10  $\mu m$  als Funktion des Leerraumanteils für  $TiN_xO_y$  (Kreuze) und  $ZrN_xO_y$  (Dreiecke) [mit  $x = 0,7 - 0,9$ ;  $y = 0,3 - 0,6$ ]

Fig. 2 zeigt den solaren Absorptionsgrad eines 55 nm dicken  $TiN_xO_y$ -Cu Absorbers als Funktion des Leerraumanteils. [mit  $x = 0,7 - 0,9$ ;  $y = 0,3 - 0,6$ ]

Fig. 3 zeigt den thermischen Emissionsgrad bei 250°C eines 55 nm dicken  $TiN_xO_y$ -Cu Absorbers als Funktion des Leerraumanteils. [mit  $x = 0,7 - 0,9$ ;  $y = 0,3 - 0,6$ ]

Fig. 4 zeigt die Elementzusammensetzung bezogen auf Titan als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in der Schicht bei  $TiN_xO_y$  [mit  $x = 0,7 - 0,9$ ;  $y = 0,3 - 0,6$ ]

Fig. 5 zeigt den Quotienten aus Schichtmassendichte zu Bulkdicke als Funktion des Leerraumanteils bei  $TiN_xO_y$  (Kreuze) und  $ZrN_xO_y$  (Dreiecke). [mit  $x = 0,7 - 0,9$ ;  $y = 0,3 - 0,6$ ]

Fig. 6 zeigt den Realteil der Brechzahl als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Leerraumanteilen bei  $TiN_xO_y$ -Schichten. [mit  $x = 0,7 - 0,9$ ;  $y = 0,3 - 0,6$ ]

Fig. 7 zeigt den Imaginärteil der Brechzahl als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Leerraumanteile bei  $TiN_xO_y$ -Schichten. [mit  $x = 0,7 - 0,9$ ;  $y = 0,3 - 0,6$ ]

Fig. 8 zeigt einen Schnitt durch einen selektiven Solarabsorber, worin das erfindungsgemäße Material eingesetzt wird.

Fig. 9 zeigt einen Schnitt durch die Herstellungsvorrichtung.

#### Beispiel 1

In einer Hochvakuumanlage wurde Titan und Zirkonium mittels eines Elektronenstrahlverdampfers in einem Gasgemisch aus Stickstoff und Sauerstoff verdampft. Der Stickstoffpartialdruck betrug  $2,5$  bis  $9,5 \times 10^{-4}$  mBar und der Sauerstoffpartialdruck wurde im Bereich von  $1 \times 10^{-8}$  mBar bis  $8 \times 10^{-5}$  mBar variiert. Bedampft wurden 2 mm dicke Kupferscheiben und 1 mm dicke Glasscheiben. Während des Prozesses wurden diese Substrate auf 170°C gehalten. Über eine Flächenelektrode wurde im Rezipienten eine Plasmaentladung gezündet. Dies erhöht die Bereitschaft zur Bildung von  $TiN$  und  $TiO$ , bzw.  $ZrN$  und  $ZrO$ , in der Schicht. Zur Analyse wurden Proben verschiedener Schichtdicke (30 bis 120 Nanometer) und Leerraumanteile (5–32 Volumen%) hergestellt. Dabei wurden das Partialdruckverhältnis von  $N_2$  zu  $O_2$  bei 35 gehalten und der Abstand des Substrats vom Verdampfer war 0,8 m. Der Anteil an Leerräumen wird über die Aufdampfgeschwindigkeit

gesteuert, die folgende Werte annahm: 0,06 nm/s für kleine Leerraumanteile und bis 0,2 nm/s für hohe Leerraumanteile.

Mittels Röntgenreflektometrie wurden die kristallinen Phasen TiN und TiO<sub>2</sub> bzw. ZrN, ZrO<sub>2</sub> identifiziert. Die Elementzusammensetzung wurde mittels Elastic Record Detection (ERD) gemessen. Schichtdicke und Schichtdichte wurden mittels Grazing Incidents X-Ray Reflectometrie (GIXR) bestimmt. Der Anteil an Leerräumen und deren Größenverteilung wurde durch Messung der gestreuten Röntgenstrahlung unter streifendem Einfall bestimmt.

Es zeigte sich, daß die Massendichte der Schicht gegenüber der Massendichte von massivem TiO<sub>2</sub> oder TiN um den Anteil vermindert war, der durch die Leerräume ausgefüllt wurde. Für Zirkonium fanden sich Abweichungen von 3 bis 5% von dieser Regel. Der solare Absorptionsgrad  $\alpha_{sol}$  wurde aus Messungen des Gerichtet-Hemisphärischen-Reflektionsgrades  $\rho(\lambda)$  nach

$$\alpha_{sol} = \frac{\int_0^{\infty} AM15(\lambda)(1 - \rho(\lambda))d\lambda}{\int_0^{\infty} AM15(\lambda)d\lambda}$$

bestimmt. Hier ist AM 15 ( $\lambda$ ) das solare Standardspektrum AM 1,5 und  $\lambda$  die Wellenlänge der Strahlung. Der thermische Emissionsgrad wurde kalorimetrisch bei Temperaturen von 150 bis 400°C gemessen.

Die optischen Konstanten wurden aus Reflektions- und Transmissionsmessungen mit der allgemein bekannten graphischen Methode bestimmt.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 bis 7 dargestellt. Diese werden hier näher beschrieben.

Fig. 1 zeigt den Imaginärteil der Brechzahl bei 10  $\mu$ m als Funktion des Leerraumanteils für TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Kreuze) und ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Dreiecke). Der Imaginärteil ohne Leerräume ist hoch, eine typisch metallische Eigenschaft. Ein Anteil von 20% bis 25% an Leerräumen bewirkt eine Mischung zwischen metallischem und dielektrischem Verhalten. Bei beiden Beispielen zeigt sich, daß ein Anteil von 20–30% an Leerräumen eine Senkung des Imaginärteils der Brechzahl auf moderate Werte erreichen läßt. Bei Anwendungen als selektivem Solarabsorber bedeutet dies, daß der thermische Emissionsgrad niedrig gehalten werden kann. Die Brechzahl kann elypsometrisch oder durch Messung des Reflektions- und Transmissionsgrades bestimmt werden. Der Anteil an Leerräumen und deren Größe wurde durch Röntgenstreuung bzw. Neutronenstreuung gemessen.

Fig. 2 zeigt den solaren Absorptionsgrad eines 55 Nanometer dicken TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Cu Absorbers als Funktion des Leerraumanteils. Durch Messung des spektralen Reflektionsgrades des Absorbers und Faltung mit dem Spektrum der solaren Einstrahlung auf der Erde wurde der Anteil an absorbierter Energie, der solare Absorptionsgrad bestimmt. Ein maximaler Absorptionsgrad der solaren Einstrahlung bewirkt ein Material, dessen Leerraumanteil 27,5%, beträgt.

Fig. 3 zeigt den thermischen Emissionsgrad bei 250°C eines 55 Nanometer dicken TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Cu Absorbers als Funktion des Leerraumanteils. Der thermische Emissionsgrad nimmt mit zunehmenden Leerraumanteil ab, was durch die Abnahme der metallischen Eigenschaften erklärt werden kann. Um den thermischen Emissionsgrad zu messen, muß die Probe im Vakuum auf die Meßtemperatur, im vorliegenden Beispiel 250°C, gebracht werden. Durch einen geeigneten Aufbau wird erreicht, daß die Probe nur durch Strahlung Wärme verliert. Aus der Energiebilanz wurde der Emissionsgrad berechnet.

Fig. 4 zeigt die Elementzusammensetzung bezogen auf Titan als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in der Schicht bei TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff wurde in der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Herstellung des erfindungsgemäßen Materials im Bereich von 1 bis 2000 gesteuert. Dabei wurden die für Anwendungen als selektiver Absorber in der Solarenergie geforderten chemischen Eigenschaften wie z. B. hohe Haftfestigkeit, durch einen niedrigen Sauerstoffpartialdruck erreicht.

Fig. 5 zeigt den Quotienten aus Schichtmassendichte zu Bulkdicke als Funktion des Leerraumanteils bei TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Kreuze) und ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Dreiecke). Es zeigt sich, daß die Massendichte durch den Leerraumanteil gesteuert wird.

Fig. 6 zeigt den Realteil der Brechzahl als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Leerraumanteilen bei TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Schichten. Bei einem Leerraumanteil von 18 Volumen-% zeigt der Realteil der Brechzahl noch metallische Eigenschaften und steigt mit der Wellenlänge an. Bei einem Anteil von 22 Volumen-% dominieren weder metallische noch dielektrische Eigenschaften und bei 32 Volumen-% ist das Material im wesentlichen dielektrisch.

Fig. 7 zeigt den Imaginärteil der Brechzahl als Funktion der Wellenlänge bei verschiedenen Leerraumanteilen bei TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Schichten. Bei einem Leerraumanteil von 18 Volumen-% zeigt der Imaginärteil der Brechzahl noch metallische Eigenschaften und steigt mit der Wellenlänge an. Bei einem Anteil von 22 Volumen-% dominieren weder metallische noch dielektrische Eigenschaften und bei 32 Volumen-% ist das Material in weiten Bereichen der Wellenlänge dielektrisch.

Eine Anwendung des erfindungsgemäßen Materials wird in Fig. 8 gezeigt. Dabei zeigt Fig. 8 einen Schnitt durch einen selektiven Solarabsorber, worin das erfindungsgemäße Material (2) eingesetzt wird. Auf einem hoch reflektierenden Substrat (1), Kupfer, ist eine 55 Nanometer dicke Schicht aus dem erfindungsgemäßen Material (2) aufgebracht und diese wiederum mit einer 92 Nanometer dicken Antireflectionsschicht aus SiO<sub>2</sub> (3) bedeckt. Durch die Antireflectionsschicht wird der solare Absorptionsgrad von 0,8 auf 0,94 erhöht. Bei dem erfindungsgemäßen Material (2) handelt es sich um eines, das durch einen Leerraumanteil von 27,5 Volumen-% und ein Verhältnis von Titan : Stickstoff : Sauerstoff von 1 : 0,92 : 0,35 gekennzeichnet ist.

Fig. 9 zeigt einen Schnitt durch die erfindungsgemäße Herstellungsvorrichtung. Über einen Elektronenstrahlverdampfer (1) wird ein Kupferband (2) geführt. Dies wird durch Rollen (3) derart in eine gekrümmte Form

gehalten, daß die Beschichtung gleichmäßig ist. Die Krümmung folgt der Charakteristik des Verdampfers, welche von der eines Lambertstrahlers abweichen kann. Während die Charakteristik eines Lambertstrahlers durch das "Cosinus<sup>1</sup>-Gesetz" beschrieben werden kann, muß bei einem Elektronenstrahlverdampfer eine Modifikation des Gesetzes berücksichtigt werden, d. h. es wird eine "Cosinus"<sup>n</sup>-Charakteristik mit n in Bereich von 1 bis 7 befolgt.

#### Patentansprüche

1. Material enthaltend chemische Verbindungen zwischen einem oder mehreren Metallen (M) der Gruppe IV A des Periodensystems, Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) dadurch gekennzeichnet, daß 2 bis 45% des Volumens durch Leerräume, deren Größe im Bereich von  $(0,5 \text{ nm})^3$  bis  $(100 \text{ nm})^3$  liegt, gebildet wird und das restliche Volumen eine Zusammensetzung des Metalls der Gruppe IV A des Periodensystems zu Stickstoff zu Sauerstoff von 1 : (0,1 bis 1,7) : (0,1 bis 1,7) aufweist, wobei ein Material mit der Formel  $\text{MN}_x\text{O}_y$  (mit  $x, y = 0,1 - 1,7$ ) entsteht. 10
2. Material nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das restliche Volumen eine oder mehrere der folgenden chemischen Verbindungen umfaßt: 15
  - $\text{MN}_x$  mit  $x = 0,7$  bis 1,2,
  - $\text{MO}_x$  mit  $x = 0,7$  bis 1,2,
  - Magnelli-Phasen des M-O-Systems ( $\text{M}_n\text{O}_{2n-1}$ ),
  - $\text{MO}_2$ ,
  - $\text{M}_2\text{N}$ ,
- wobei M = Metall der Gruppe IV A des Periodensystems.
3. Material nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der Gruppe IV A des Periodensystems, Titan, Zirkonium oder Hafnium oder eine Mischung von zweien oder den drei Metallen ist.
4. Material nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin auch kleine Mengen an Kohlenstoffverbindungen des Metalls enthalten sind. 25
5. Material nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen in kristalliner oder in amorpher Form auftreten.
6. Material nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Leerräume eine fraktale Größenverteilung aufweisen. 30
7. Material nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Realteil der Brechzahl für die Röntgenwellenlänge von 0,0709 nm im Bereich von 0,9999984 bis 0,9999973 liegt.
8. Material nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die komplexwertige Brechzahl für Wellenlängen im Bereich von 0,5 bis 4,5  $\mu\text{m}$  weder auf ein typisches metallisches Verhalten hinweist, noch ein typisches dielektrisches Verhalten anzeigt. 35
9. Material nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Massendichte des Materials im Bereich von 3,7 bis 4,5  $\text{g/cm}^3$  liegt.
10. Material nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als dünne Schicht vorliegt, deren Schichtdicke im Bereich von 3 nm bis 3 mm liegt.
11. Material nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke 30 bis 120 nm beträgt. 40
12. Material nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Pulver oder Glas vorliegt.
13. Material nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der spezifische Widerstand der dünnen Schicht im Bereich von 30 bis 30000  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  liegt.
14. Material nach einem der Patentansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die dünne Schicht auf einem metallischen Substrat wie Molybdän, Silber, Gold, Kupfer; Aluminium, Wolfram, Nickel, Chrom, Zirkonium, Titan, Hafnium, Tantal, Niob, Vanadium, Eisen oder deren Legierungen aufgebracht ist. 45
15. Material nach Patentanspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die dünne Schicht auf eine raue Substratoberfläche aufgebracht ist, deren Rauigkeit durch eine statistische Verteilung der Abweichungen von einem mittleren Niveau gekennzeichnet ist und die Standardabweichung dieser Verteilung im Bereich von 0 bis 1500 nm liegt. 50
16. Material nach einem der Patentansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die dünne Schicht mit mindestens einer weiteren dünnen Schicht aus einem oder mehreren Oxiden ausgewählt aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  beschichtet ist.
17. Verwendung des Materials nach einem der Patentansprüche 1 bis 16 als Absorber zur Umwandlung von Strahlungsenergie in Wärmeenergie, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungsenergie in dem Material absorbiert und dabei das Material erwärmt wird und durch eine Ankopplung an einen Wärmeträger; Wärmeenergie abgeführt wird. 55
18. Verwendung nach Patentanspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Material als dünne Schicht auf eine metallische Unterlage (nietallisches Substrat) beliebiger Geometrie aufgebracht ist und die Schichtdicke derart gewählt ist, daß die Kombination aus dünner Schicht und Substrat bestimmte Wellenlängen als selektiver Absorber absorbiert und die eingestrahlte Strahlung in Wärmeenergie umwandelt. 60
19. Verwendung nach Patentanspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Material der Anteil der Leerräume am Volumen 20 bis 30% beträgt, die Schichtdicke 40 bis 70 nm ist und als metallische Unterlage Kupfer, Molybdän oder Aluminium verwendet wird.
20. Verwendung nach Patentanspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine Antireflexionsschicht aus 60 bis 140 nm dickem  $\text{SiO}_2$  verwendet wird. 65
21. Verwendung des Materials nach einem der Patentansprüche 1 bis 16 als dekorative Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Material zwischen 15 und 100 nm dick auf einem Substrat aufgebracht wird und

durch Interferenzeffekte die Kombination einen visuellen Farbeindruck vermittelt.

22. Verwendung des Materials nach Patentanspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Material und das Substrat mit einer dünnen, vorzugsweise teilweise transparenten Schicht bedeckt ist.

23. Verwendung des Materials nach einem der Patentansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von antimikrobiellen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß im medizinischen Bereich eingesetzte Geräte und Implantate mit dem Material als dünne Schicht beschichtet werden.

24. Verfahren zur Herstellung von dünnen Schichten aus dem Material gemäß einem der Ansprüche 1—16 mittels reaktiver Vakuumabscheidung, dadurch gekennzeichnet, daß während des Abscheidens des Metalls der Gruppe IV A des Periodensystems durch Aufrechterhalten einer Gasatmosphäre, die mindestens eine der Gassorten  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  und Edelgase enthält, eine Oxid-, Nitrid- oder Carbid-Verbindung entsteht und die Abscheidung der Metallteilchen auf einem beheizbaren Substrat über den Gesamtgasdruck  $p_{tot}$ , Aufdampfgeschwindigkeit  $r$ , Substrattemperatur  $T_{sub}$  und Abstand zwischen Metallquelle und Substrat  $l$  gesteuert wird, wobei diese Parameter in den Bereichen

$T_{sub} = 20 \text{ bis } 400^\circ\text{C}$ ,

$l = 0,01 \text{ bis } 1,5 \text{ m}$ ,

— das Partialdruckverhältnis der Gase  $N_2$  und  $O_2$  :  $(P_{N_2}/P_{O_2}) = 1 \text{ bis } 2000$ ,

—  $p_{tot} = 2 \times 10^{-5} \text{ h Pa} \text{ — } 4 \times 10^{-2} \text{ h Pa}$

—  $r = 0,01 \text{ bis } 60 \text{ nm/s}$

liegen, so daß Schichten mit einem Volumenanteil von 2 bis 45% an Leerräumen, deren Größe im Bereich von  $(0,5 \text{ nm})^3 \text{ bis } (100 \text{ nm})^3$  liegt, gebildet werden.

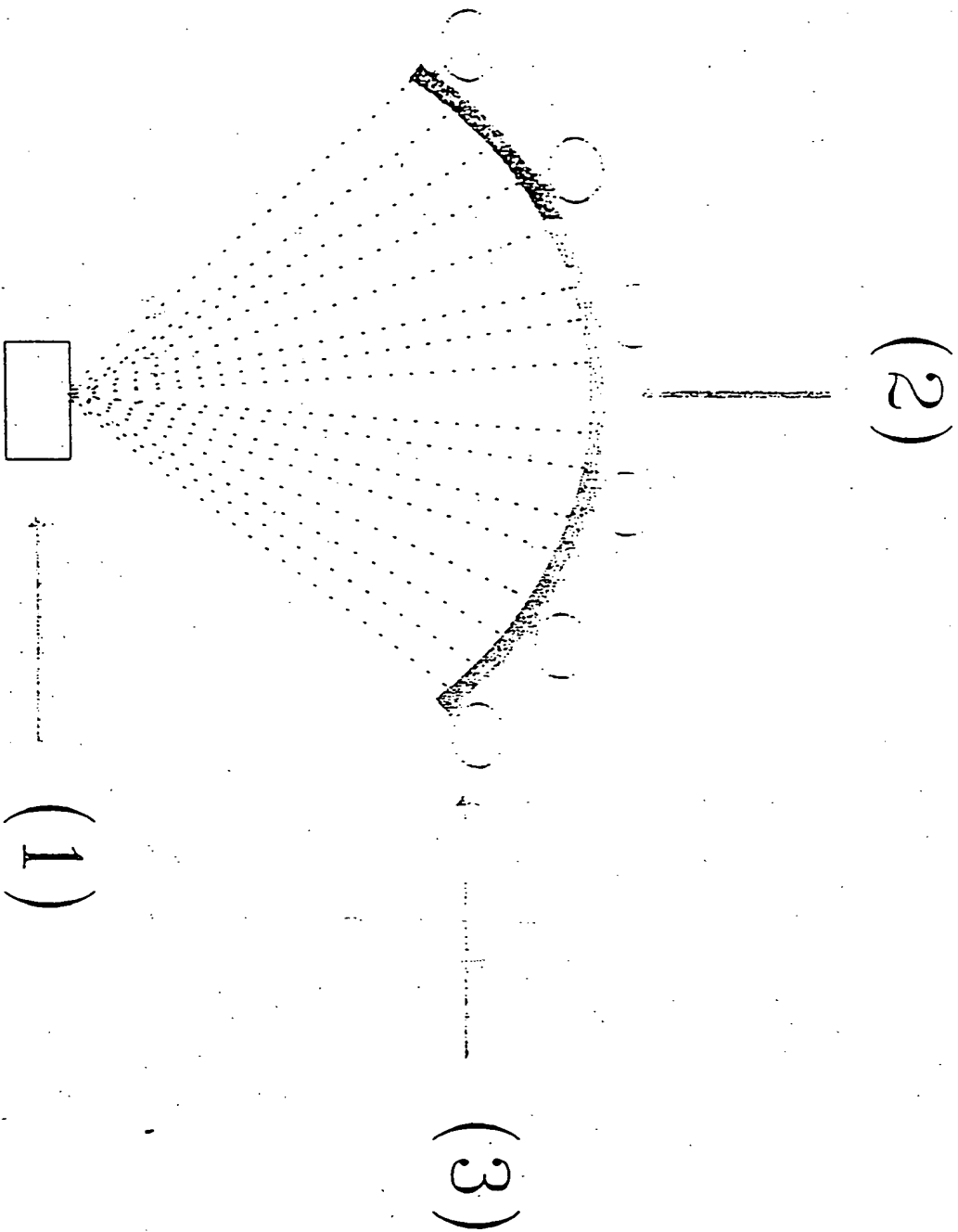
25. Verfahren nach Patentanspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasatmosphäre zusätzlich  $H_2O$  und flüchtige Verbindungen des Kohlenstoffes zugesetzt werden.

26. Verfahren nach Patentanspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß in einer Vakuumbeschickungskammer das Metall mittels Verdampfung auf einem Substrat, welches sich im Mittel 0,01 bis 1,5 m vom Verdampfungstiegel befindet, abgeschieden wird und über einen oder mehrere Gasdosierventile oder Gasflußmesser und Messung sowie Regelung der Partialdrücke mit einem Massenspektrometer eine Gasatmosphäre aufrechterhalten wird, die mindestens eine der Gassorten  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  und Edelgase enthält, wobei eine Substratheizung über einen Regler die Substrattemperatur im Bereich von  $20\text{—}400^\circ\text{C}$  einregelt, die Aufdampfgeschwindigkeit über einen Schwingquarz gemessen wird und dessen Signal über einen Regler auf den Verdampfer übertragen wird und somit die gewünschte Aufdampfgeschwindigkeit eingestellt wird, so daß die in Patentanspruch 24 beschriebenen Beschichtungsparameter realisiert werden, wobei zusätzlich mit einem Totalgasdruckmesser der Gesamtgasdruck bestimmt wird.

27. Verfahren nach Patentanspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdampfung durch einen Elektronenstrahlverdampfer und/oder ein Widerstandsverdampfer und/oder ein Induktivverdampfer geschieht.

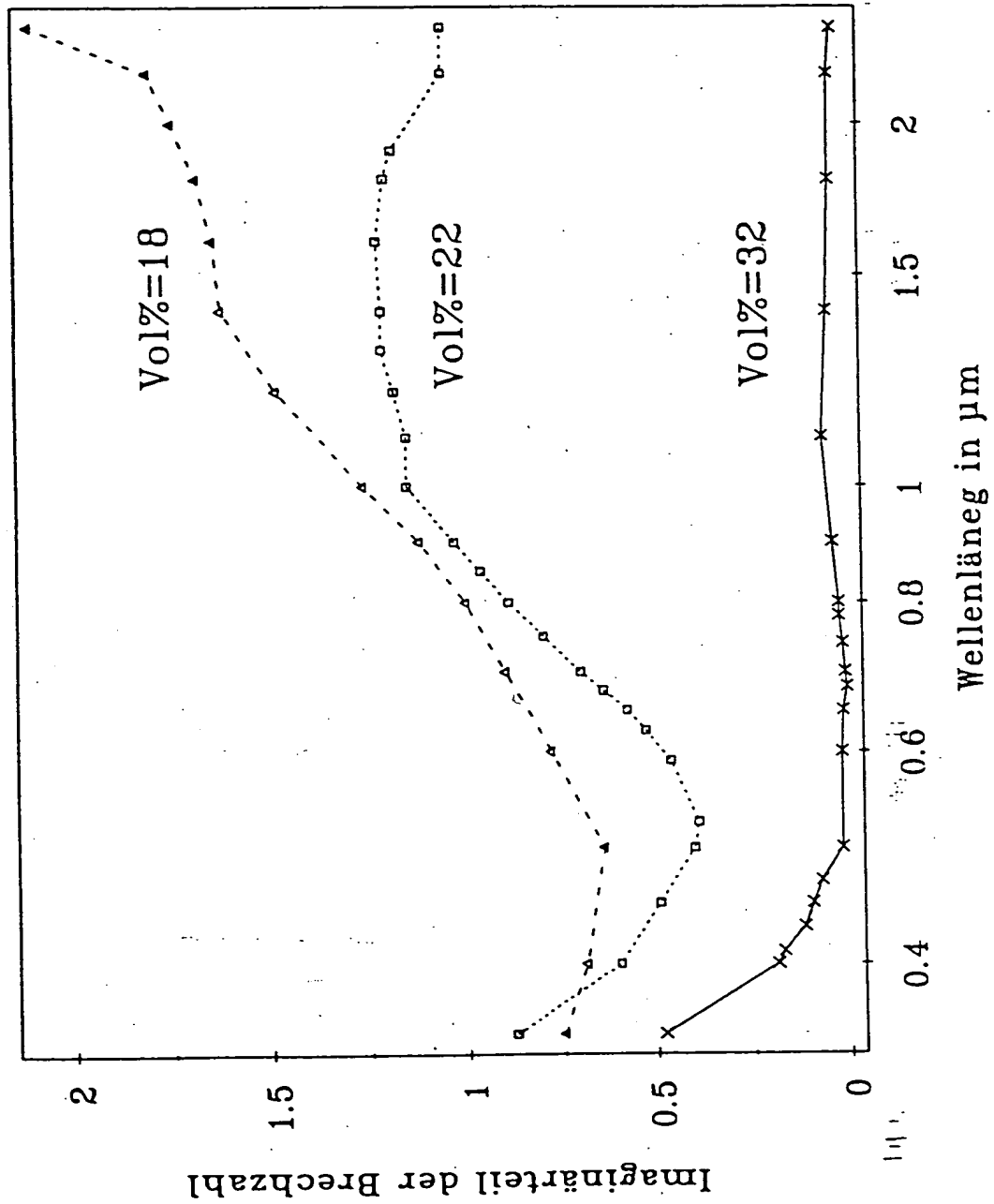
Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

# Figure 9

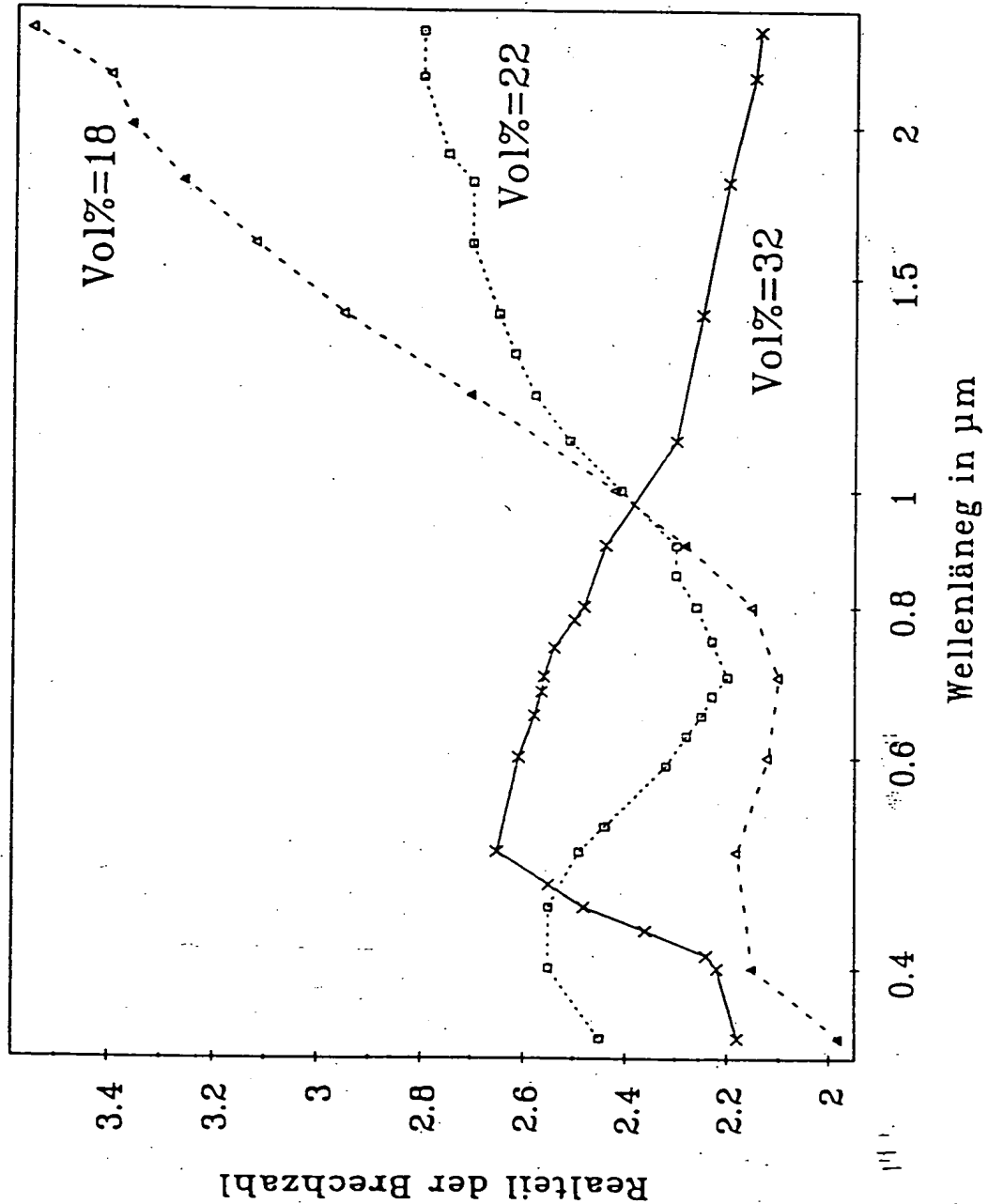


THIS PAGE BLANK (USPTO)

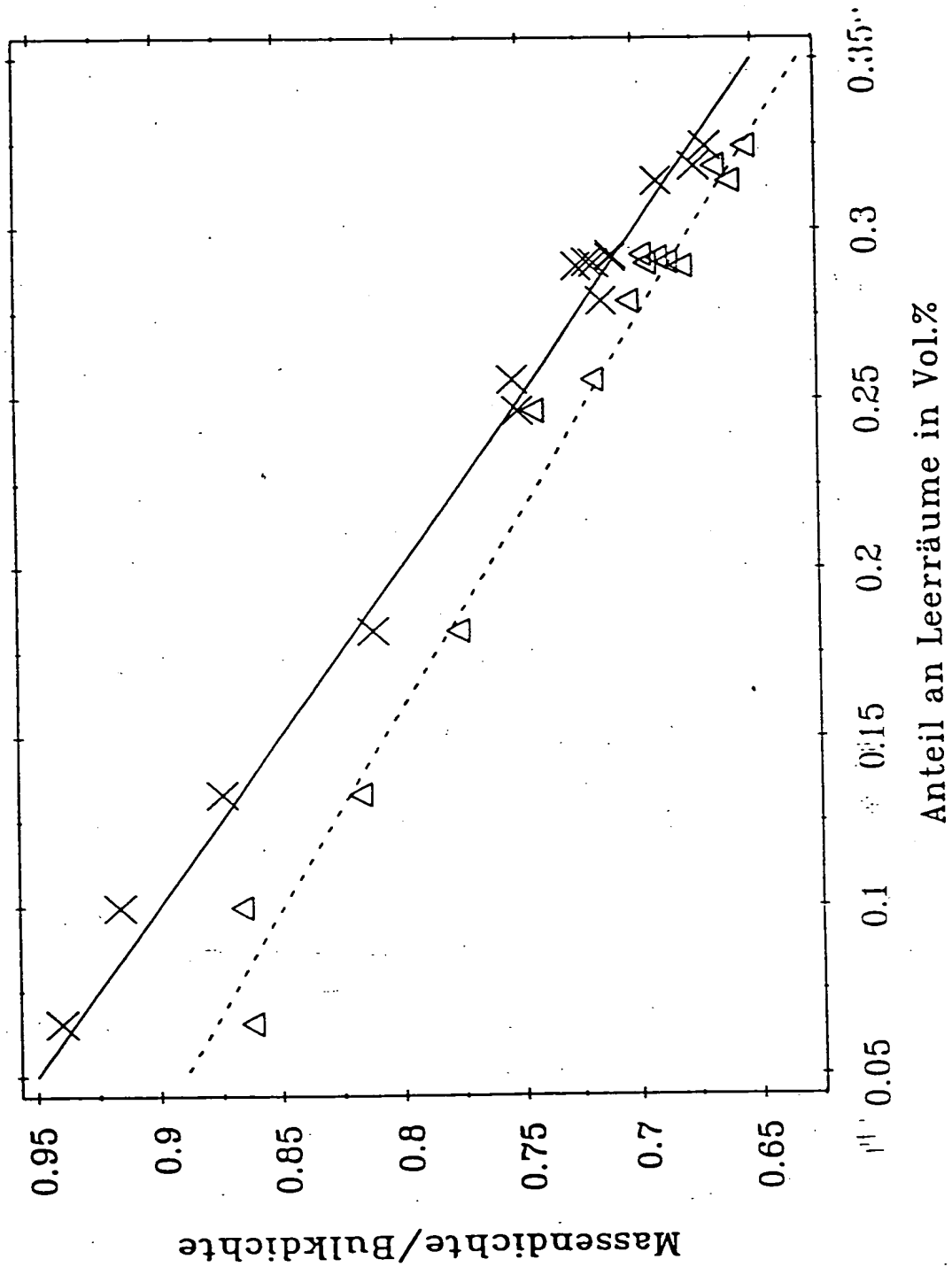
Figur 7; Brechzahl für 18, 22 und 32Vol.% Leerraumanteil



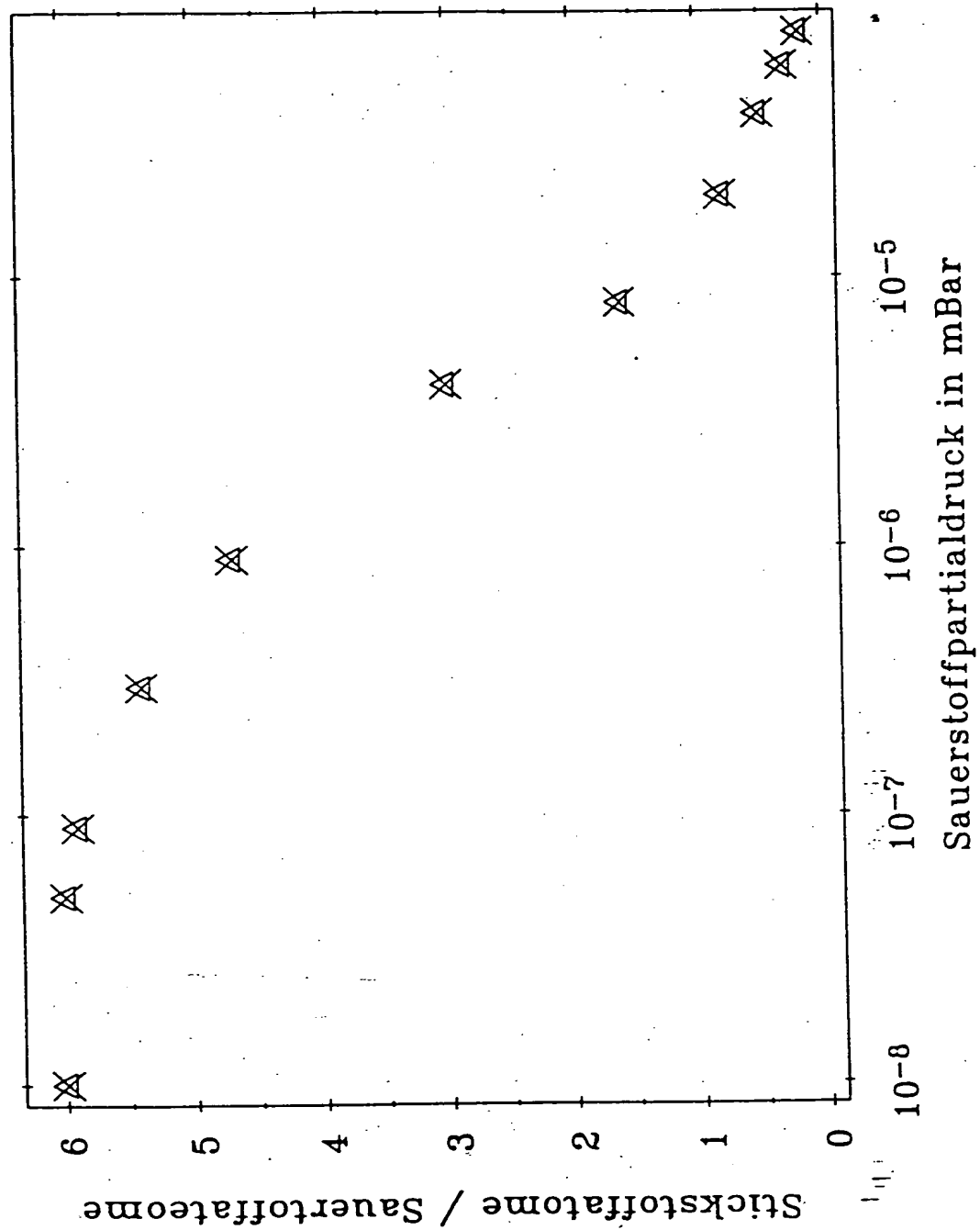
Figur 6; Brechzahl für 18, 22 und 32Vol.% Leerraumanteil



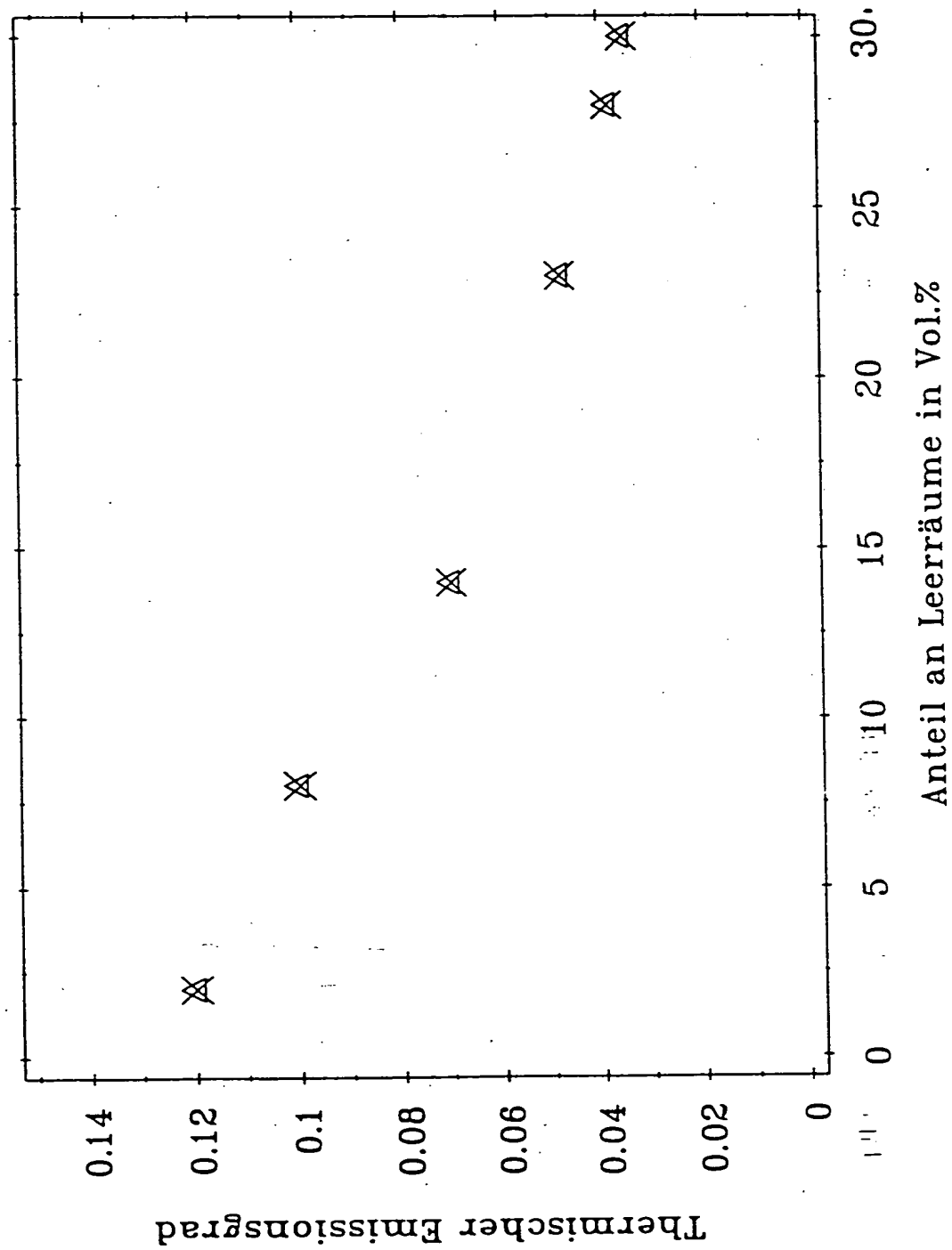
Figur 5; Kreuze:  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ ; Dreiecke  $\text{ZrN}_x\text{O}_y$

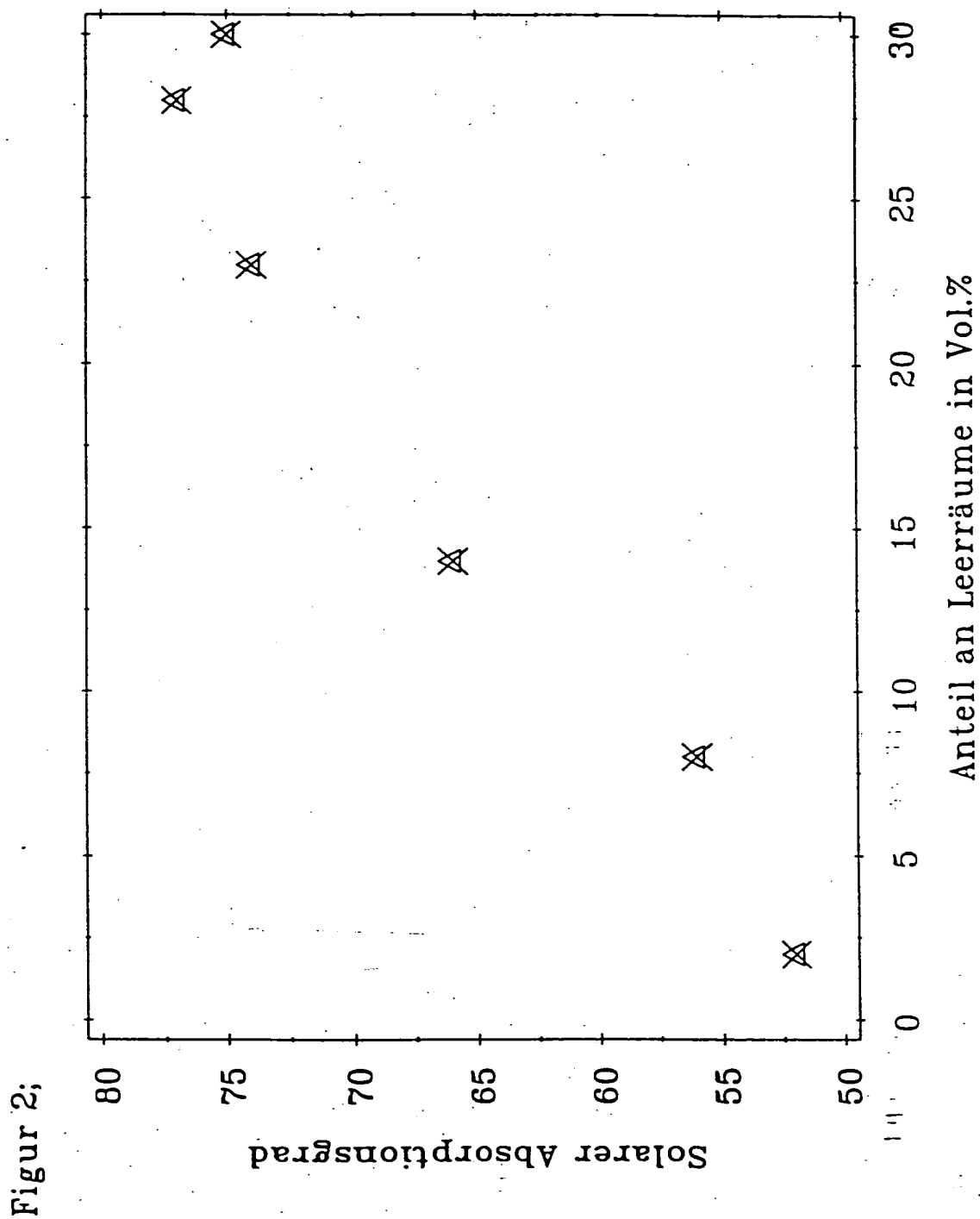


Figur 4; Elementzusammensetzung bezogen auf Titan

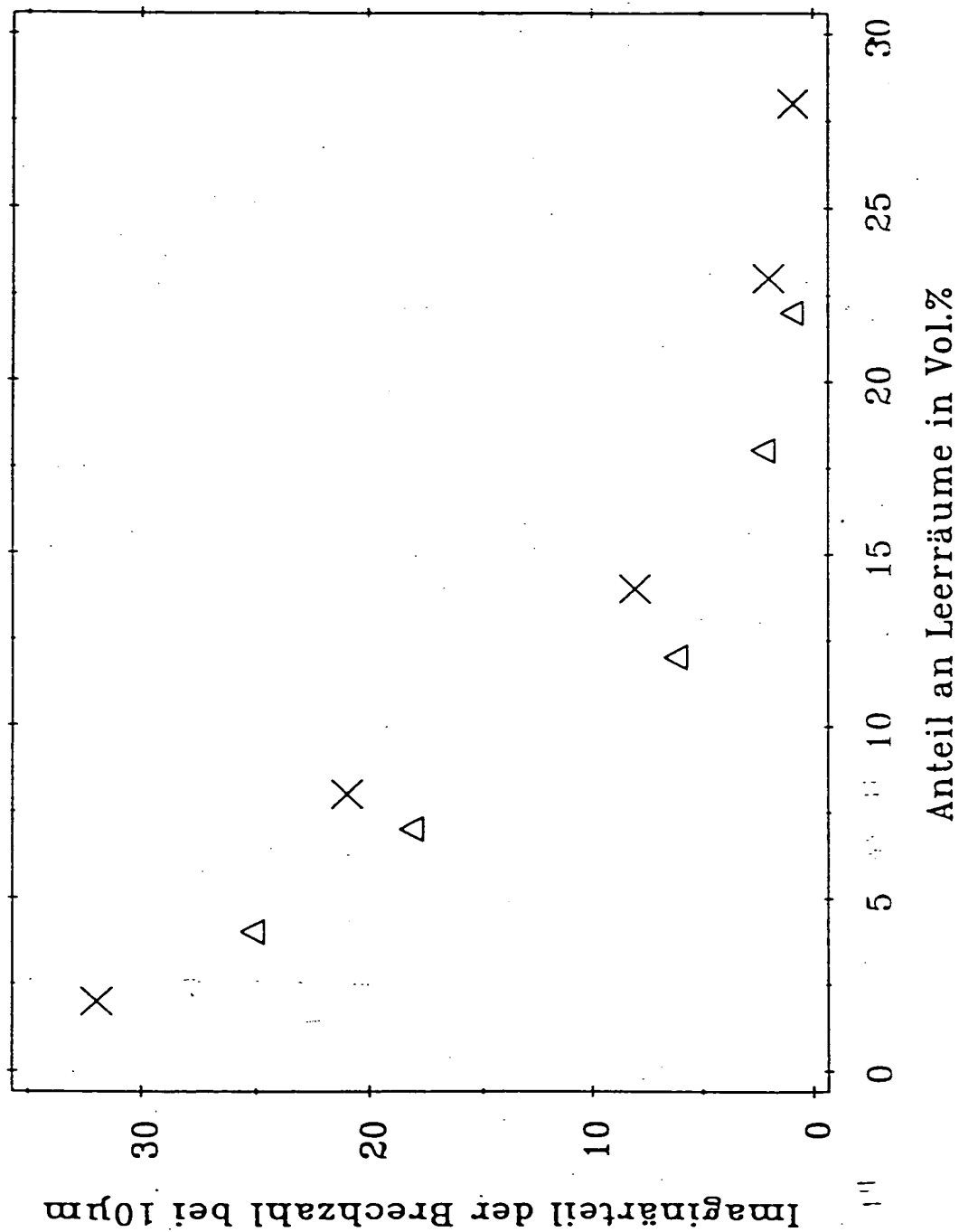


Figur 3; Hemispherischer Emissionsgrad bei 250°C





Figur 1; Kreuze:  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ ; Dreiecke  $\text{ZrN}_x\text{O}_y$



\*

# Figur 8

